

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-265799  
 (43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.CI.

C08L101/00  
 B29B 7/00  
 B29B 9/14  
 C08J 5/04  
 // (C08L101/00  
 C08L 77:00 )  
 (C08L101/00  
 C08L 79:08 )  
 (C08L101/00  
 C08L 79:04 )  
 B29K101:12  
 B29K105:12  
 B29K277:00  
 B29K279:00

(21)Application number : 2001-066831  
 (22)Date of filing : 09.03.2001

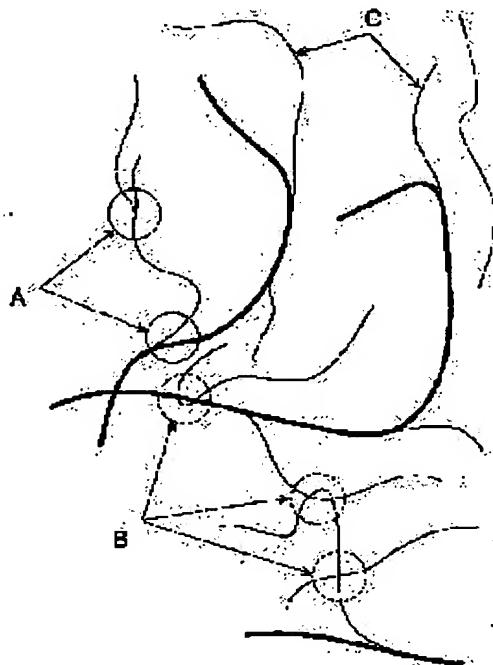
(71)Applicant : CANON INC  
 (72)Inventor : KAI TAKASHI

## (54) PROCESS FOR PREPARING FLAME-RETARDANT RESIN, FLAME- RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a flame-retardant resin composition especially suitable for injection molding which exerts an excellent flame-retardance without containing a large amount of a flame retardant, highly prevents the dropping of melt resins, prevents the spread of flame caused by dropping at burning and has an excellent surface appearance and flow properties, and to provide a process for preparing a flame-retardant resin and a molded product.

**SOLUTION:** The flame-retardant resin composition contains, against 100 pts.mass thermoplastic resin, from 0.01 to 5 pts.mass fibrillar heat-resistant resin and from 0.1 to 30 pts.mass flame retardant. In a process for preparing a flame-retardant resin, from 0.01 to 5 pts.mass fibrillar heat-resistant resin and from 0.1 to 30 pts.mass flame retardant are compounded with 100 pts.mass thermoplastic resin.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-265799

(P2002-265799A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク(参考)
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	4 F 0 7 2
B 29 B 7/00		B 29 B 7/00	4 F 2 0 1
	9/14		4 J 0 0 2
C 08 J 5/04	C E R	C 08 J 5/04	C E R
	C E Z		C E Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-66831(P2001-66831)

(22) 出願日 平成13年3月9日 (2001.3.9)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 甲斐 丘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 嘉之 (外2名)

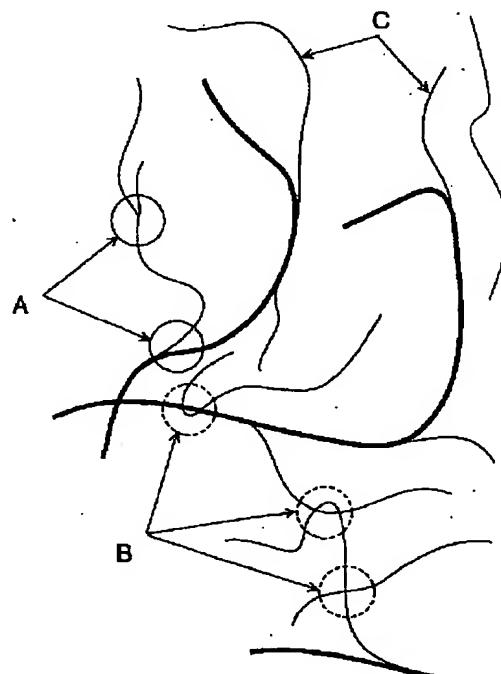
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂の製造方法、難燃性樹脂組成物及び成形品

(57) 【要約】

【課題】 難燃剤を多量に含まずとも難燃性に優れ、溶融樹脂の滴下防止効果に卓越した効果を示し、燃焼時の滴下による延焼を防止し、表面外観に優れ、流動性にも優れた、特に射出成形用に好適な難燃性樹脂組成物、難燃性樹脂の製造方法、及び成形品を提供する。

【解決手段】 热可塑性樹脂100質量部に対し、フィブリル状の耐熱性樹脂0.01~5質量部および難燃剤0.1~30質量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。热可塑性樹脂100質量部に対し、フィブリル状の耐熱性樹脂0.01~5質量部と、難燃剤0.1~30質量部とを配合することを特徴とする難燃性樹脂の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂100質量部に対し、フィブリル状の耐熱性樹脂0.01～5質量部および難燃剤0.1～30質量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 前記フィブリル状の耐熱性樹脂が、直径0.001μm以上10μm以下であり、分岐構造を有する請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 前記フィブリル状の耐熱性樹脂が、直径0.001μm以上10μm以下であり、絡み合い構造を有する請求項1または2に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 前記耐熱性樹脂が、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミドおよび／またはポリベンゾイミダゾールからなる請求項1～3いずれか一項記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 熱可塑性樹脂100質量部に対し、フィブリル状の耐熱性樹脂0.01～5質量部と、難燃剤0.1～30質量部とを配合することを特徴とする難燃性樹脂の製造方法。

【請求項6】 前記フィブリル状の耐熱性樹脂として、耐熱性樹脂を溶媒に溶解させ、これを凝固浴中に高速ジェット噴射することにより得られたフィブリル状の耐熱性樹脂を用いる請求項5記載の方法。

【請求項7】 前記フィブリル状の耐熱性樹脂として、耐熱性樹脂を機械的に粉碎もしくは叩解することにより得られたフィブリル状の耐熱性樹脂を用いる請求項5記載の方法。

【請求項8】 前記耐熱性樹脂として、芳香族ポリアミド、ポリイミドおよび／またはポリベンゾイミダゾールを用いる請求項5～7いずれか一項記載の方法。

【請求項9】 請求項1～4いずれか一項記載の難燃性樹脂組成物からなることを特徴とする成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、OA機器や自動車等の部品に用いられる難燃性樹脂に関し、耐熱性樹脂を含有する熱可塑性樹脂、更に詳しくは、耐熱性樹脂を含有した溶融樹脂滴下防止型難燃性樹脂、その製造方法、難燃性樹脂組成物、及び成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】難燃化規制の強化に伴い、樹脂の難燃化技術は各分野で重要な技術となってきており、特に、複写機等のOA機器、コンピュータやワープロ機器分野等で重要な課題となっている。米国アンダーライターラボラトリーズ(Underwriter Laboratories)規制によるUL燃焼試験(UL94)において樹脂が高い難燃レベルにランク付けされるには、試験片がUL燃焼試験の過程で滴下しないことが重要であり、実際の火災時における延焼を防ぐためにも、樹脂の滴下防止は重要な課題である。

【0003】樹脂の難燃化方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を添加することが知られている。更に、燃焼時に火種が滴下し、他の部品に延焼することを防止するために多量の難燃剤を添加することが知られているが、高価な難燃剤を多量に用いることは、経済的でないだけでなく、樹脂の機械的性質を低下させるため、好ましくない。

【0004】また、燃焼時における樹脂の滴下を防ぐ目的で、従来技術として、例えば、特開平10-2798号公報ではポリテトラフルオロエチレン樹脂(フッソ樹脂)粉末を滴下防止剤として添加している。しかし、ポリテトラフルオロエチレン樹脂はハロゲンであるフッ素を含有するため、燃焼時に腐食性ガスを発生させる可能性があり、また通常の樹脂との相溶性が悪いため、樹脂中に分散しにくく、溶融押し出しが困難となったり、外観、流動性が低下するという問題点がある。

【0005】更に、ポリテトラフルオロエチレン樹脂とともに、難燃助材としてポリアミド繊維を添加することが、特開平11-100513号公報に記載されている。しかし、この技術においてもポリテトラフルオロエチレンを使用しているために腐食性ガス発生の可能性があり、ここで述べてるポリアミド繊維は難燃助剤の一つであり、難燃助剤はトリアジン骨格含有化合物、含金属化合物、シリコーン樹脂、シリコーンオイル、シリカ、アラミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維が引用されており、液体、固体、繊維状物であり滴下防止効果が十分とは言えない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、難燃剤を多量に含まずとも難燃性に優れ、溶融樹脂の滴下防止効果に卓越した効果を示し、燃焼時の滴下による延焼を防止し、表面外観に優れ、流動性にも優れた、特に射出成形用に好適な難燃性樹脂とその製造方法、難燃性樹脂材料組成物、及び成形品を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決するために銳意検討の結果、フィブリル状の耐熱性樹脂を熱可塑性樹脂に添加し、溶融混練することで、特定の形態の耐熱性樹脂を熱可塑性樹脂中に分散することにより、滴下防止性能が大幅に改良され、難燃性と、表面外観に優れることを見出し、本発明をなすに至った。

【0008】すなわち本発明は、熱可塑性樹脂100質量部に対し、フィブリル状の耐熱性樹脂0.01～5質量部および難燃剤0.1～30質量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物である。

【0009】本発明の樹脂組成物において、前記フィブリル状の耐熱性樹脂が、直径0.001μm以上10μm以下であり、分岐構造を有することが好ましい。

【0010】また、前記フィブリル状の耐熱性樹脂が、

直径0.001μm以上10μm以下であり、絡み合い構造を有することも好ましい。

【0011】さらに、前記耐熱性樹脂が、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミドおよび／またはポリベンゾイミダゾールからなることが好ましい。

【0012】また、本発明は、熱可塑性樹脂100質量部に対し、フィブリル状の耐熱性樹脂0.01～5質量部と、難燃剤0.1～30質量部とを配合することを特徴とする難燃性樹脂の製造方法である。

【0013】本発明の方法において、前記フィブリル状の耐熱性樹脂として、耐熱性樹脂を溶媒に溶解させ、これを凝固浴中に高速ジェット噴射することにより得られたフィブリル状の耐熱性樹脂を用いることが好ましい。

【0014】また、前記フィブリル状の耐熱性樹脂として、耐熱性樹脂を機械的に粉碎もしくは叩解することにより得られたフィブリル状の耐熱性樹脂を用いることが好ましい。

【0015】さらに、前記耐熱性樹脂として、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミドおよび／またはポリベンゾイミダゾールを用いることも好ましい。

【0016】さらにまた本発明は、上記難燃性樹脂組成物からなることを特徴とする成形品である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂を用いることができ、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂や、ポリアミド系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂等が挙げられ、これらを単独で使用しても、2種類以上の混合系の形態でもよい。また、これらのうち、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂が好ましい。

【0018】ポリスチレン系樹脂としては、ゴム変性スチレン系樹脂が好ましい。ゴム変性ポリスチレン系樹脂は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体、及び、必要に応じ、これと共に重合可能なビニル単量体を加えた単量体混合物を、公知の方法で塊状重合、塊状けん渦重合、溶液重合、または、乳化重合する事により得られる。

【0019】ゴム変性スチレン系樹脂に使用される単量体としては例えば、芳香族ビニル化合物の他に、ブタジエン、シアノ化ビニル単量体、マレイミド系単量体、グリシジル基含有単量体が挙げられるが、好ましくは、芳香族ビニル化合物の他に、ブタジエン、アルキル(メタ)アクリレート類、シアノ化ビニル単量体、マレイミド系単量体であり、さらに好ましくは、スチレン、ブタジエン、N-フェニルマレイミド、アクリロニトリル、

ブチルアクリレートである。これらのビニル化合物は単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0020】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。

【0021】上記ゴム状重合体としては、ガラス転移温度が0°C以下の重合体であれば用いることができる。

【0022】本発明に用いられるポリカーボネート系樹脂は、2価フェノールとホスゲン、または、炭酸ジエステルの反応により製造できる。2価フェノールとしては、ビスフェノール類が好ましく、特に、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAと記す)が好ましい。また、ビスフェノールAの一部または、全部を他の2価フェノール化合物で置換してもよい。ビスフェノールA以外の2価フェノール化合物は、例えば、ハイドロキノン、4,4ジヒドロキシフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどの化合物である。これらの2価フェノールのホモポリマー、または、2種以上のコポリマーあるいは、これらのブレンド品であってもよい。

【0023】本発明において使用される耐熱性樹脂は、JIS K 7206:99で測定されるピカット軟化温度が300°C以上、もしくはJIS K 7120で測定される、熱重量測定で測定される熱分解開始温度が300°C以上のものであり、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール樹脂などの耐熱性樹脂、特に、芳香族ポリアミド樹脂が好ましい。

【0024】耐熱性樹脂はフィブリル状の形態をなす。フィブリルは微細纖維であり、本発明においてはフィブリルが主に直径10μm以下の太さであることが好ましい。特には、1μm以下の太さのものが主に存在することが好ましい。10μm以上の太さのフィブリルの存在も可能であるが、10μm以上の太さの場合、滴下防止の効果が低下するという点で不利である。またフィブリルは0.001μm以上であることが好ましい。特に、滴下防止の効果の観点から、0.01～1μmのフィブリルが、フィブリル全体量のうち70質量部以上、より好ましくは80質量部以上占めることができると好ましい。

【0025】フィブリル状の耐熱性樹脂の一例を図1を用いて説明する。フィブリル状の耐熱性樹脂は、耐熱性樹脂から形成される、フィブリル構造、径0.001～10μmの葉脈状の枝分かれした微細纖維状形態を有している物質もしくは枝分かれから分離独立したものである。フィブリルが絡み合い構造、及び／または、分岐構

造状で存在することが好ましい。図1において、太線はもとの（叩解前の）繊維が碎かれて細くなった形態を示し、Aはフィブリルの枝分かれ構造を示す箇所、Bは絡み合い構造を示す箇所、Cは一本のフィブリルの形態を示す。太線、A、B、Cともにフィブリル状の形態を示すものである。

【0026】本発明において、分岐構造とは、図1のAの部分で示すように、1点より2本以上のフィブリルが枝分かれした部分をいう、絡み合い構造とは、図1のBの部分で示すように、2本以上のフィブリルが重なって観察される部分、ないし、フィブリルが相互に連結（絡み合った）した系をいう。また、絡み合い構造、分岐構造とも3次元の広がりを持つ。

【0027】本発明において、フィブリル化した耐熱性樹脂の形態は具体的には電子顕微鏡で観察される。

【0028】フィブリル化した耐熱性樹脂の配合量は、熱可塑性樹脂100質量部に対し、0.01～5質量部が好ましい。0.01部未満の場合、滴下防止の効果が十分でなく、5質量部を越える場合、樹脂の機械的強度および加工流動性が低下する。より好ましくは0.02～2質量部で、特に好ましくは0.1～1質量部である。

【0029】本発明の好ましい形態においては、フィブリル状の耐熱性樹脂が、絡まりあつたりして樹脂の中に分散し、溶融樹脂の適下防止効果が多いにある。フィブリルの樹脂内部の分散状態は、難燃性樹脂を液体チップ中で凍結破断後、破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)観察から評価できる。視野、 $4 \times 5 \mu\text{m}$ 角内に少なくとも5本以上の、径0.001～10μmのフィブリル状フィブリルが観察されることが好ましく、このとき一本のフィブリルから3本分岐したものは、4本として数える。このような分散状態であることで、良好な滴下防止効果や材料強度を得ることができる。

【0030】フィブリル状の耐熱性樹脂のアスペクト比(長さ/径)は10以上10,000,000以下が好ましい。10未満であると溶融樹脂の滴下防止効果が低下する傾向があるという点で不利であり、10,000,000を超えると溶融分散時、樹脂の粘度が高くなり、成形加工が難しくなる傾向があるという点で不利である。

【0031】フィブリル化した耐熱性樹脂の、3次元化したフィブリル形態の存在により、燃焼時に、効果的な溶融した熱可塑性樹脂の滴下防止が、達成されると推定される。

【0032】このようなフィブリルは、これらの耐熱性樹脂のフィブリルを単独で用いてもよいし、2種以上の混合物の形態で用いても構わない。

【0033】本発明においては、公知の難燃剤を使用することができます、リン系化合物やハロゲン系有機化合物の他、メラミン等の窒素含有有機化合物、水酸化マグネシ

ウム、水酸化アルミニウム等の無機化合物、酸化銅、酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化スズなどの金属酸化物、赤リン、ホスフィン、次亜リン酸、亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、無水リン酸などの無機系リン化合物、カーボンファイバー、グラスファイバー、などの繊維、膨張黒鉛、シリカ、シリカ系ガラス溶融物などが用いられるが、好ましくはリン系化合物、ハロゲン系有機化合物、である。

【0034】ハロゲン系有機化合物としては、ハロゲン系難燃剤として用いられる化合物および含ハロゲンリン酸エステルが挙げられる。例えば、ハロゲン系有機化合物としては、ヘキサクロロペンタジエン、ヘキサブロモジフェニル、オクタブロモジフェニルオキシド、トリブロモフェノキシメタン、デカブロモジフェニル、デカブロモジフェニルオキシド、オクタブロモジフェニルオキシド、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモタルイミド、ヘキサブロモブテン、ヘキサブロモシクロドデカン等がある。含ハロゲンリン酸エステルとしては、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・ジクロロブロビルホスフェート、トリス・β-クロロブロビルホスフェート、トリス(トリブロモフェニル)ホスフェート、トリス(ジブロモフェニル)ホスフェート、トリス(トリブロモネオベンチルホスフェート)およびこれらの縮合リン酸エステル等がある。これらのハロゲン系有機化合物は1種類でも、2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0035】リン系化合物としてはリン酸エ斯特ル化合物、縮合リン酸エ斯特ル化合物等が挙げられる。リン酸エ斯特ル化合物としては公知のものを使用でき、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリルジフェニルホスフェート、トリルジキシリルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、トリス(2,6ジメチル、フェニル)ホスフェート(2-エチルヘキシル)ジフェニルホスフェート、レゾルシノールジフェニルホスフェート、ハイドロキノンジフェニルホスフェート等を挙げることができる。

【0036】縮合リン酸エ斯特ル化合物としても、公知のものを使用でき、例えば、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-Sビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシリルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジキシリルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジトリルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジキシリルホスフェート)、ビスフェノール-Sビス(ジキシリルホスフェート)

ート)等の縮合リン酸エステル化合物等を挙げることができる。また、トリトリルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシリルホスフェート)、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド化合物等も好適に用いることができる。

【0037】これらのリン系有機化合物は1種類でも、2種類以上組み合わせて用いることもできる。

【0038】これらのリン系化合物やハロゲン系有機化合物、メラミン等の窒素含有有機化合物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機化合物、酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化スズなどの金属酸化物、赤リン、ホスフィン、次亜リン酸、亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、無水リン酸などの無機系リン化合物、カーボンファイバー、グラスファイバー、などの繊維、膨張黒鉛、シリカ、シリカ系ガラス溶融物などの難燃剤は単独にまたは2種以上併用して用いることができる。

【0039】難燃剤の配合量は、必要な難燃性のレベルに応じて決められるが、熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.1～30質量部であることが必要である。0.1質量部未満では必要な難燃効果が発揮されない。30質量部を超えると樹脂の機械的強度を低下させる。好ましくは1～25質量部の範囲であり、特に好ましい範囲としては3～22質量部である。

【0040】難燃剤としてハロゲン系化合物を用いる場合、難燃効果を高める為に難燃助剤を用いることが出来る。難燃助剤としては好ましくは、元素周期律表における第15族に属する元素を含む化合物で、具体的には、窒素含有化合物、リン含有化合物、酸化アンチモン、酸化ビスマス等であり、また、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化スズなどの金属酸化物も効果的である。この中でも特に好ましくは、酸化アンチモンであり、具体的には三酸化アンチモン、五酸化アンチモンが挙げられる。これらの難燃助剤は樹脂中への分散を改善する目的および/または樹脂の熱的安定性を改善する目的で表面処理を施されているものを用いてもよい。

【0041】難燃助剤の添加量は、熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.5～20質量部が好ましい。0.5部未満の場合、難燃助剤の効果が十分でなく、20質量部を超える場合、樹脂の機械的強度および加工流動性が低下する傾向がある。より好ましくは1～15質量部で、特に好ましくは1～10質量部である。

【0042】次に、耐熱性樹脂を、前述した形態となるように、フィブリル化させる方法について詳細に説明する。

【0043】例えば、耐熱性樹脂を有機溶剤に溶解させ、これを非溶剤を用いた凝固浴中に高速ジェット噴射することにより、微細にフィブリル化された耐熱性樹脂が得られる。ここで非溶剤とは使用する耐熱性樹脂を溶

解しない液体を意味する。この方法によってフィブリル化した市販の芳香族ポリアミド樹脂としては、例えばDupon t社製、商品名「Fibrit」がある。

【0044】例えば、ノズル径0.08～0.2mm、ノズルピッチ0.4～2mmで、一列又は二列以上に配列したノズルプレートから、ジメチルアセトアミドなどの有機極性溶剤に溶解したメタ系芳香族ポリアミドの溶液を、圧力50～250kg/cm<sup>2</sup>(5～25MPa)で、メタ系芳香族ポリアミドには非溶剤であり、有機極性溶剤とは自由に混ざりあう水中に噴出する。水中でメタ系芳香族ポリアミドは、高速せん断力により、径0.001～10μmのフィブリル状に凝固する。このフィブリル状のメタ系芳香族ポリアミドを水から口別、洗浄、乾燥してフィブリル化された耐熱性樹脂を得ることができる。

【0045】繊維からフィブリル化した耐熱性樹脂を得る場合、叩解法によって繊維を微細に粉碎することができる。粉碎機の種類としては、例えば、ヘンシェルミキサー、ボールミル、エッジランナー、ロールクラッシャー、ローラーミル、ディスククラッシャー、石臼、乳鉢等があり、好ましくは、ヘンシェルミキサーを高速回転させるミキサー等である。必要に応じて、水などの分散媒、界面活性剤などの分散剤を加え、繊維を粉碎してもよい。

【0046】例えば、有機溶剤に不溶なポリアミド繊維などは、長繊維の繊維束をポリビニルアルコールなどの集束剤で固定し、回転刃で1～10mmに切断する。これを水との濡れをよくするため、約0.1%の界面活性剤の入った水中で、ヘンシェルミキサーを用い2000～5000rpmで高速攪拌する。径10ミクロンだったポリアミド繊維はヘンシェルミキサーの攪拌羽の先端で径0.001～10ミクロン以下の枝分かれしたフィブリル状の形態にせん断される。繊維は高度に延伸されたものであり、繊維軸に沿って分子が配向しているので、繊維軸に沿ってフィブリル状にせん断される。

【0047】熱可塑性樹脂、フィブリル状の耐熱性樹脂、難燃剤を含む原料の配合は、公知の方法で行うことが出来、特に限定されない。例えば、各成分をヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、ターンブルミキサー、リボンブレンダー等で均一に混合した後、単軸押出機や二軸押出機、バンパリーミキサー等で溶融混練する方法等がある。また、その際、本発明の趣旨を妨げない範囲で、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤等の添加剤を加えることは任意である。

【0048】燃焼時の有毒ガス発生抑制の観点からは、熱可塑性樹脂、フィブリル状の耐熱性樹脂、難燃剤のいずれかがハロゲンを含まないことが好ましく、さらにはこれら全てがハロゲンを含まないことが好ましい。

【0049】このようにして得られた難燃性樹脂組成物

からなる成形品の成型方法は、押し出し成形、圧縮成型、射出成形、ガスアシスト成形等があり、特に限定されない。成形品の例としては、OA機器筐体、OA機器シャーシ、ホイールキャップ、spoiler、自動車のインバネ等が挙げられる。

#### 【0050】

【実施例】以下に本発明の実施例、比較例を挙げる。

【0051】(実施例1) ABS樹脂(中華民国、奇実工業製、商品名:ポリラック、PA-747(アクリロニトリル22%、スチレン57%、ブタジエン21%、平均ゴム粒径0.31μm))100質量部と難燃剤である芳香族縮合系リン酸エステル(大八化学製、商品名:PX200)15質量部と、有機溶剤溶液を非溶剤中に高速ジェット噴射させることによって得られるフィブリル化したポリアミド樹脂フィブリル(フィブリル化ポリアミド繊維(帝人(株)製、商品名:コーネックスバルブ))1質量部とを、ターンブルミキサーを用いて、乾式混合後、これを、シリンドラ温度が230°Cに設定された二軸押出機(ベルストルフ製、ZE40A型)で溶融混合、造粒し、フィブリル化したポリアミド樹脂を含有するABS樹脂材料ベレットを得た。これを射出成形機(ファンック(株)製、商品名:ROBOSHO T α-150)を用い、シリンドラ温度250°C、金型温度50°Cで射出成形し、1/16インチ(1.6mm)厚の板状の試験片を得た。ついで、火種の落下延焼性を評価するため、UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により評価し、溶融樹脂材料の滴下状態を観察した。外観は、成形した板状の\*

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
難燃性、火種の落下	無し	無し	無し	有り	無し
成形品外観	良好	良好	良好	表面荒れ	表面荒れ

【0058】以上の実施例および比較例より、実施例の樹脂組成物は、いずれも難燃性、表面外観に優れている事が判明した。

#### 【0059】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、フィブリル化した耐熱性樹脂が、熱可塑性樹脂組成物中で絡み合った構造、及び/または、分歧状で存在することによって、耐熱性樹脂の少量配合で、高い難燃性を得ることが出来る共に滴下防止効果に優れ、また、優れた表面外観

\*試験片を目視により観察することにより評価した。

【0052】(実施例2)ポリアミドミルド繊維(Dupont東レKevlar製、商品名:ケブラー・バルブ)30質量部に水70質量部、少量の界面活性剤を加え、ボールミルで6時間攪拌混合し、その後、水洗、濾別乾燥して、叩解したフィブリル化繊維を得た。電子顕微鏡観察(倍率10000倍)では、繊維は、図1にみられるような、一部枝別れ構造や絡み合い構造をとり、電子顕微鏡ではフィブリルの径が0.01~5μm、アスペクト比が100~1000,000のものが90質量部以上であった。

【0053】コーネックスバルブに替えて、上記で得られたフィブリル化ポリアミド繊維を用いた以外は実施例1と同様に処理し、試験片を得、評価した。

【0054】(実施例3)熱可塑性樹脂としてポリカーボネート樹脂(帝人化成製、商品名:パンライトL-1225)を用いた以外は実施例1と同様に処理し、試験片を得、評価した。

【0055】(比較例1)ポリアミド樹脂(ポリアミドミルド繊維(Dupont東レKevlar製、商品名:ケブラー・バルブ))をフィブリル化させずにそのまま用いたこと以外は実施例2と同様の試験を行った。

【0056】(比較例2)コーネックスバルブの添加量を6質量部とした以外は、実施例1と同様の試験を行った。

#### 【0057】

#### 【表1】

の成形品を得ることが出来る。このような組成物の製造方法も提供された。

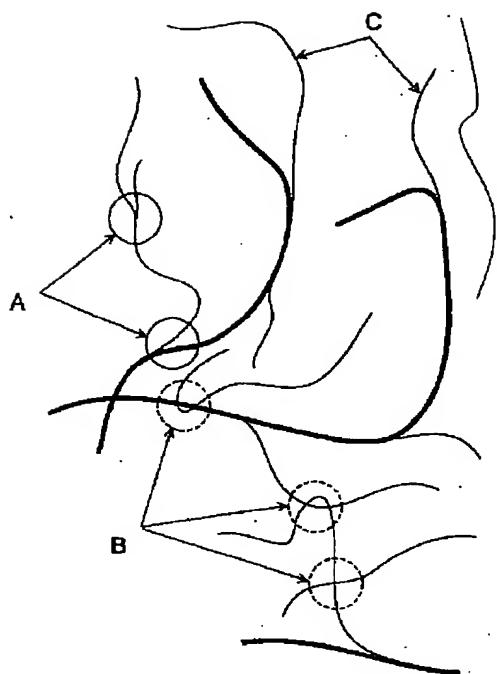
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いるフィブリル状の耐熱性樹脂の模式図である。

#### 【符号の説明】

- 40 A:枝分かれ構造
- B:絡み合い構造
- C:フィブリル

【図1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
 //((C 08 L 101/00  
 77:00)  
 (C 08 L 101/00  
 79:08)  
 (C 08 L 101/00  
 79:04)  
 B 29 K 101:12  
 105:12  
 277:00  
 279:00

## 識別記号

F I  
 ((C 08 L 101/00  
 77:00)  
 (C 08 L 101/00  
 79:08)  
 (C 08 L 101/00  
 79:04)  
 B 29 K 101:12  
 105:12  
 277:00  
 279:00

## 「マークド」(参考)

Z

A

F ターム(参考) 4F072 AA02 AA08 AB02 AB06 AB07  
AB15 AD05 AD41 AE07 AF19  
AG05 AK15 AL02 AL16  
4F201 AA30 AA40 AA49 AB05 AB25  
BA01 BA02 BC01 BC02 BC12  
BC37 BK02 BK13 BK27 BL42  
BL44  
4J002 AA011 BN151 CC001 CL002  
CL062 CM022 CM042 DA016  
DA056 DE076 DE096 DE146  
DH026 DL006 EB026 EB046  
EB096 EB136 ED076 EU026  
EU186 EW016 EW046 EW056  
EW146 FA042 FA046 FD136  
GN00 GQ00